(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁶ C07F 7/02

(45) 공고일자

2003년11월12일

(11) 등록번호 (24) 등록일자 10-0405301 2003년10월31일

(21) 출원번호

10-1999-0038734

(65) 공개번호

특2001-0027145

(22) 출원일자

1999년09월10일

(43) 공개일자

2001년04월06일

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

대전광역시유성구어은동한빚아파트127동906호

대전광역시유성구도룡동엘지아파트6-106

(74) 대리인

유미특허법인

심사관:이동욱

(54) 새로운 폴리이미드 전구체 및 이를 이용한 감광성 수지 조성물

요약

본 발명은 새로운 폴리이미드 전구체 및 이를 이용한 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 특히 0.1 내지 100 몰%의 하기 화학식 2로 표시되는 실록산 함유 디아민을 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 전구체 및 이를 이 용한 감광성 수지 조성물을 제공한다:

[화학식 1]

$$\begin{array}{c|c}
 & & & & & & & & & \\
\hline
 & & & & & & & \\
\hline
 & & & & \\
\hline
 & & & & \\
\hline
 & & & & \\
\hline
 & & & & \\
\hline
 & & & & & \\
\hline
 & &$$

상기 식에서, X는 결합수 4 이상이고 탄소수 4 내지 24인 방향족, 또는 지방족 그룹을 나타내고, R은 수소 또는 에틸, 메틸, n-프로필, 및 이소프로필을 포함하는 포화 지방족 그룹, 및 알릴, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 및 2-히드록 시에틸아크릴레이트를 포함하는 불포화 지방족 알콜류를 포함하는 군으로부터 선택된 것을 나타내고, Y는 탄소수 4 내지 36 이며 1 종 이상의 방향족 그룹을 함유하며, z는 10 이상의 정수이며; [화학식 2]

상기 식에서, A는 각각 동일 또는 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소 부틸 메톡시, 에톡시, 프로톡 시, 및 부톡시를 포함하는 탄소수 1 내지 6의 지방족 그룹, 페닐, 및 페녹시를 포함하는 탄소수 4 내지 24의 방향족 그 룹. 또는 염소, 브롬, 불소 및 요오드를 포함하는 할로겐 화합물을 나타내고, n은 치환기의 수를 나타내며, 동일 또는 상이한 1 내지 4의 정수이고, B 는 동일 또는 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸, 및 비닐을 포 합하는 탄소수 1 내지 6의 지방족 그룹, 또는 페닐 등과 같은 탄소수 4 내지 24의 방향족 그룹을 나타낸다. 색인어

폴리이미드 전구체, 감광성 수지 조성물. 광 산 발생제, photoacid generator, 실록산, 디아민, 분해능

명세서

발명의 상세한 설명

밤명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 새로운 폴리이미드 전구체 및 이를 이용한 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 특히 금속 및 실리콘, 산화실리콘 등에 대한 접착력이 향상된 새로운 폴리이미드 전구체 및 이를 이용하여 제조한 분해능이 우수한 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

[종래 기술]

방향족 폴리이미드는 우수한 기계적 특성 뿐만 아니라 열 안정성이 뛰어나며 특히 전기 절연성이 우수하여 반도체 산업에서 여러 가지 보호막으로 널리 이용되어 왔다. 특히 근래에는 집적회로의 소형화, 고밀도화가 가속화됨에 따라고밀도 집적회로용 다충 기관의 절연충 및 보호막으로 이용하려는 연구가 활발하다.

폴리이미드 절연층은 절연성이 우수하여야 함은 물론 기판 위에 코팅되었을 때 계면에서의 응력을 줄이기 위하여 낮은 열팽창성을 가져야 하며 또한 물리적으로 강인한 특성을 지녀야 한다. 또한 폴리이미드 절연층이나 보호막 등은 필연적 으로 금속, 실리콘 화합물 등과 계면을 이루게 되는 데 이때 우수한 계면 접착력은 디바이스의 신뢰성 측면에서 매우 중요한 요소이다. 형성된 폴리이미드 절연층은 회로간의 상호 연결 통로를 제공하기 위하여 미세 패턴 형성과정을 거치게 되는 데 이때 폴리이미드 자체에 감광성을 부여한다면 기존의 폴리이미드에 있어서 별도의 포토레지스트를 사용하던 공정을 줄일 수 있으므로 보다 쉽게 미세 패턴을 형성할 수 있게 된다. 이러한 이유로 감광성 폴리이미드에 관한 연구는 1970년 초 커윈[R. E. Kerwin, Polym. Eng. Swci., 2,5, 426 (1971)]에 의하여 최초로 발표된이래 많은 연구자들에 의하여 활발히 진행되어 왔으며 최근에 들어서는 상업화는 물론 이를 이용한 여러 가지 디바이스들이 출시되는 시점에 이르렀다.

감광성 폴리이미드는 크게 나누어서 빛에 노출된 부위가 현상 과정 후에도 기판 위에 남아서 패턴을 형성하는 네가티 브형과 그 반대의 경우인 포지티브형으로 크게 나눌 수 있다.

실용적인 네가티브형 감광성 폴리이미드는 러브너(Rubner) 등이 발표한 DE 제2308830호(1973) 및 DE 제2437348 호(1974) 등에 최초로 발표되었다. 이들에 의하면 메타아크릴기를 피로멜리틱 디안하이드라이드(PMDA)와 4,4'-옥시디아닐린(ODA)과 같은 폴리이미드 전구체의 주사슬에 에스테르 결합을 도입함으로써(폴리아믹산 에스테르 전구체) 감광성을 가지게 하는 것이었다. 도입된 메타아크릴기는 자외선의 조사에 의하여 가교화 반응을 이르켜 현상 과정 중에 이미지를 남기게 된다. 이어서 이미드화 과정을 통하여 에스테르 결합이 끊어짐에 따라 고분자화된 메타아크릴 단위가 분리되어 나오고, 폴리이미드만 남게 되는 것 이다.

한편, 이러한 이미드화 과정 중에 큰 부피를 갖는 메타아크릴 단위가 분리되어 나옴으로써 수축이 심하게 일어나게 되며 이것은 최종적으로 절연충으로 남게되는 폴리이미드의 내부 응력을 높이는 역활을 하게 된다. 이러한 내부 응력 은 폴리이미드와 기판과의 계면 접착력을 약화시키고 결과적으로 절연충이 갈라지거나 기판으로부터 벗겨져 나오는 문제점을 야기하게 된다. 뿐만 아니라 현상 용액으로 N-메틸피롤리돈/알콜 혼합 용매 등과 같은 유기 용매를 사용함 으로써 자외선이 조사되지 않은 부위의 팽윤(swelling) 현상을 초래하게 되고 이는 결과적으로 분해능의 감소를 가져 온다.

또 다른 형태의 네가티브형 감광성 폴리이미드는 히라모토(H. Hiramoto) 등에 의하여 1979년에 발표되었다(일본 특개소 54-116217). 여기서는 폴리아믹산 전구체에 감광성 관능기를 아민류, 예를 들어 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 등을 첨가하여 감광성 관능기를 이온 결합의 형태로 도입시키는 방법이 제시되었다. 이러한 감광성 폴리이미드는 수분에 민감하여 보관 안정성이 떨어질 뿐만 아니라 패턴 형성 고정상 재현성이 저하되는 단점이 있으며 상기한 네가티브형 감광성 수지가 갖는 근본적인 단점을 극복하지 못하였다.

포지티브형 감광성 폴리이미드는 알칼리 수용액을 사용함으로써 네가티브형 감광성 폴리이미드에서 사용하던 유기 현상액의 사용을 배제할 수 있으므로 작업 환경적인 측면에서 유리한 점이 있다. 뿐만 아니라 이론적으로는 자외선에 노출되지 않은 부분의 팽윤 현상을 막을 수 있기 때문에 분해능이 향상되는 장점이 있다.

모로(Moreau) 등은 미국 특허 제4,880,722호에서 폴리아믹산 전구체를 근간으로 하고 o-나프토퀴논디아지드계 에스테르 화합물을 이용하여 포지티브형 감광성 조성물을 발표하였다. 여기서는 o-나프토퀴논디아지드계 에스테르 화합물이 폴리아믹산의 알칼리 수용액에 대한 용해도를 전체적으로 억제하는 역활을 하며, 자외선에 조사되는 부위만용해도가 증가되는 현상을 이용하였다. 그러나 이러한 방법으로는 자외선 조사 유무에 따른 충분한 용해도 차가 얻어지지 않아 분해능이 저하되었으며, o-나프토퀴논디아지드 화합물을 50% 이상 과다하게 사용하게 되는 단점이 있었

다.

쿠보다(Kubota) 등은 o-니트로벤질기를 에스테르 형태로 도입한 폴리아믹산 에스테르 전구체를 사용한 포지티브형 감광성 폴리이미드를 발표하였다. 도입된 o-니트로벤질기는 자외선 조사에 의하여 분해가 일어나 카르본산으로 변하게 됨으로써 알칼리 수용액에 대한 용해도를 향상시키게 된다[J. Macromol. Sci. (chem) A24, 1407(1987)]. 또한 기존의 포토레지스트와 같은 원리를 이용한 방법으로 고분자 사슬에 o-나프토퀴논디아지드를 도입하는 방법이 모시츠키(H. Mochizuki) 등에 의하여 발표되었다[Polymer Preprints, Japan, 38(3), 788(1988)]. 또한 오모트(T. O mote) 등은 화학 증폭형 감광성 폴리이미드를 발표하였다[Polymer Preprints, Japan, 38(7), 1874(1989)]. 여기서는 t-부톡시카보닐기를 고분자 사슬에 도입한 다음 p-니트로벤질-9,10-디에톡시안트라센-2-설포네이트를 광 산 발생제로 사용하였다. 이러한 광 산 발생제는 자외선 조사에 의하여 산을 발생시키고, 발생된 산은 고분 자 사슬에 결합되어 있는 t-부톡시카보닐기와 반응하여 수산화기를 생성시키게 되며, 결과적으로 고분자 사슬은 알칼리 수용액에 대한 용해도가 증가하게 된다.

이러한 포지티브형 감광성 폴리이미드는 감도가 부족한 경우가 대부분이며 특히 자외선이 조사된 부분과 조사되지 않은 부분과의 용해도 차이가 크지 않아서 충분한 분해능을 갖지 못한 경우가 많다. 또한 사용되는 디아민이 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판 등과 같이 수산화기를 갖는 것으로 한정되므로 다양한 구조의 폴리이미드를 제조할 수 없기 때문에 감광성 폴리이미드가 가져야 하는 패턴 형성능 이외의 여러 가지의 기계적 특성들을 충족시키기 어려운 단점이 있다.

1994년 수이쉥(Suishing) 등은 미국 특허 제5,302,489호에서 폴리아믹산 에스테르를 근간으로 하고 여기에 용해 촉진제로 실라놀 등을 사용하는 방법을 기술하였으나 작용 기전에 대한 설명이 불충분할 뿐만 아니라 자외선 조사에 의한 용해도 증가가 감광성 수지로 사용하기에는 충분하지 않은 단점이 있다.

이러한 결과로 오늘날 상업화된 감광성 폴리이미드는 대부분 네가티브형 감광성 수지로서 감광성 반응기를 이온 결합이나 공유 결합의 형태로 도입하여 고분자 사슬 구조를 변화시킴으로써 용도에 맞는 특성을 지니도록 한 것들이 대부분이다(미국 특허 제5,446,074호, 미국 특허 제5,397,682호). 즉, 아직까지 앞에서 언급한 감광 특성, 접착력, 기계적 특성 등을 동시에 만족시키는 감광성 폴리이미드 조성물은 알려져 있지 않으며, 따라서 감광성 폴리이미드의 적용분야도 제한되어 있는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상기와 같은 문제점들을 해결하고, 자외선 조사에 의하여 주쇄의 절단이 일어나서 분자량이 저하되며, 절단 부위에 수산화기가 생성됨으로써 일반 유기 용매는 물론 알칼리 수용액에 대한 용해도가 증가하게 되는 포지티브형 감광성 폴리이미드 전구체 및 이를 이용한 감광성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

[과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명은 폴리이미드 전구체에 있어서,

0.1 내지 100 몰%의 하기 화학식 2의 실록산 함유 디아민을 포함하는 하기 화학식 1의 폴리이미드 전구체를 제공한다:

[화학식 1]

상기 식에서.

X는 결합수 4 이상이고 탄소수 4 내지 24인 방향족 또는

지방족 그룹을 나타내고,

R은 수소 또는 에틸, 메틸, n-프로필, 및 이소프로필을 포함하는 포화 지방 족 그룹, 및 알릴, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 및 2-히드록시에틸아크릴 레이트를 포함하는 불포화 지방족 알콜류를 포함하는 군으로부터 선택된 것을 나타내고.

Y는 탄소수 4 내지 36 이며 1 종 이상의 방향족 그룹을 함유 하며,

z는 10 이상의 정수이며;

[화학식 2]

$$H_2N$$
 An
 B
 An
 B
 An

상기 식에서,

A는 각각 동일 또는 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 및 부톡시를 포함하는 탄소수 1 내지 6의지방족 그룹, 페닐, 및 페녹시를 포함하는 탄소수 4 내지 24의 방향족 그룹, 또는 염소, 브롬, 불소, 및 요오드를 포함하는 할로겐 화합물을 나타내고, n은 치환기의 수를 나타내며, 동일 또는 상이한 1 내지 4의 정수이고, B는 동일 또는 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸, 및 비닐을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 지방족 그룹, 또는 페닐 등과같은 탄소수 4 내지 24의 방향족 그룹을 나타낸다.

또한 본 발명은

a) 0.1 내지 100 몰%의 상기 화학식 2의 실록산 함유

디아민을 사용하여 제조된 상기 화학식 1의 폴리이미드 전구체;

b) 광 산 발생제; 및

c) 용매

를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

[장 용

상기 화학식 1의 X의 이무수물기는 예를 들면, 피로멜리틱산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카본산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카본산 이무수물, 3,3,'4,4'-디페닐설폰테트라카르본산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물(6FDA), 사이클로부탄테트라카르본산 이무수물 및 4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 포함하는 군으로부터 선택된 것으로 1 종 이상 사용할 수 있다.

상기 화학식 1의 Y의 디아민기는 예를 들면, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디페닐디아미노에테르, 4,4'-디아미노디페닐 설파이드, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐 설폰, 4,4'-디아미노디페닐 설폰, 4,4'-디아미노디페닐 설폰사이드, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,1,1,3,3,3-혝사플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 1,1,1,3,3,3-혝사플루오로-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 및 1,1,1,3,3,3-혝사플루오로-2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)프로판을 포함하는 군으로부터 선택된 것으로 1 종 이상 사용할 수 있다. 본 발명의 폴리이미드 전구체에서 이러한 이무수물기나 디아민기의 사용은 상기 예에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 디아민은 실록산 결합을 가지므로 본 발명의 디아민을 함유하는 폴리이미드 전구체는 실리콘 웨이퍼, 실록 사이드, 실리콘니트리드 등에 대한 접착력이 우수하다. 이는 사슬에 함유된 실록산기가 기판에 존재하는 실리콘 또는 수산화기와 강한 실리콘-옥사이드 결합을 유도하기 때문으로 추정된다.

또한 유연한 실록산기에 의하여 전체 고분자의 유연성이 증가되어 기판과의 밀착력이 증가되는 것도 또 다른 이유 중의 하나일 것이다. 따라서 기존의 폴리이미드 전구체들이 기판과의 접착력을 향상시키기 위하여 사용하는 실리콘계 전착 증진제를 별도로 적용할 필요가 없어 공정 상에 잇점을 가지고 있다.

미국 특허 제4,030,948호 등에서는 접착력을 증진시키기 위한 방법으로 본 발명과 유사한 실록산기를 갖는 지방족 디아민의 사용에 대하여 기술하고 있다. 즉, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸 디실록산을 고분자 사슬에 첨가함으로써 점착력을 증진시키려 하였다. 그러나 이러한 지방족 디아민의 사용은 최종 고분자 내열성을 저하시키는 단점이 있었다.

본 발명의 디아민은 미국 특허 제4,030,948호에서 언급하고 있는 디아민과는 실록산 결합의 순서가 다르며 방향족 그룹으로 이루어져 있어 내열성의 저하없이 접착력을 증진시킬 수 있는 잇점이 있다. 본 발명에서 사용된 디아민의 또다른 특 징 중의 하나는 산의 존재 하에서 하기 반응식 1과 같이 분해가 일어나는 것이다. [반응식 1]

즉, 고분자 사슬 중에 본 발명의 디아민의 함량을 적절히 조절함으로써 원하는 분자량으로 저하시킬 수 있는 것이다. 감광성 폴리이미드 수지 조성물의 제조에 있어서 적절한 광 산 발생제 등과 함께 사용하면 자외선 조사에 의하여 분 자량이 저하되고 이에 따른 용해도 증가를 이용하여 포지티브형 감광성 수지 조성물의 제조에 응용할 수 있는 것이다. 하기 합성예는 본 발명의 디아민 중 대표적인 비스(아미노페녹시)디페닐실란의 합성법을 기술한 것이다. [합성예]

50~ml 3목 플라스크에 4-아미노-3-메틸페놀(98%) 0.4399~ga 트리에틸아민(98%) 1.49~ml, 톨루엔 20~ml를 넣고 1~시간 동안 환류시킨 후 증류하여 톨루엔/물의 공비 혼합물을 제거한다. 수분이 제거된 반응물 혼합 용액에 디클로로디페닐실란(97%) 0.38~ml를 적가한 후 20~시간 동안 환류시킨다. 포화 NaH $_2~\text{PO}$ $_4$ 수용액과 CH $_2~\text{Cl}$ $_2~\text{로}$ 추출하여 얻은 유기충을 MgSO $_4~\text{로}$ 탈수시킨 후 진공 중에 서 용매를 제거하여 0.81~g(99.9%)의 갈색의 점성 오일을 얻는다.

본 발명의 디아민을 이용한 폴리이미드 전구체는 종래에 알려진 여러 가지 방법으로 쉽게 제조될 수 있다. 즉, 이무수물과 디아민을 N-메틸피롤리돈 등과 같은 극성 용매 하에서 반응시켜 폴리아믹산 전구체를 제조하는 방법이 미국 특허 제3,953,877호, 제3,179,614호 등에 상세히 기록되어 있다. 또한 이무수물을 일차로 알콜류와 반응시켜 산 에스테르 형태의 화합물을 얻고 이를 다시 디아민 등과 반응시켜 폴리아믹산 디알킬에스테르를 제조하는 방법 등이 미국특허 제5,420,232호, 제3,957,512호, 제4,040,831호 등에 자세히 기재되어 있다.

이러한 폴리이미드 전구체들은 열을 가하거나 피리딘/아세트산 무수물 등에 의하여 쉽게 폴리이미드로 변화하게 된다. 따라서 본 발명에서의 감광성 폴리이미드 수지 조성물에는 본 발명의 전구체로부터 얻은 폴리이미드를 함유하는 조성물도 포함한다.

이하에서 본 발명의 감광성 수지 조성물을 제조하는 방법을 보다 상세히 설명하다.

화학식 2로 표시되는 본 발명의 디아민을 다른 디아민에 대하여 0.1 몰% 이상, 바람직하게는 1 몰% 이상 함유하는 화학식 1의 폴리이미드 전구체를 합성한다. 이때 반응 용매로는 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸 아세트아미드, ɣ -부 틱로락톤, 헥사메틸포스포아미드 등을 단독으로 또는 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 이때 전체 고형분의 농도가 5 내지 50 중량%가 되도록 조절한다.

감광성 수지 조성물의 제조를 위하여 광 산 발생제를 고분자에 비하여 1 내 지 50 중량%가 되도록 첨가한다. 광 산 발생제로는 p-니트로벤질-9,10-디메톡시안트라센-2-설포네이트, 디페닐요오드늄-9,10-디메톡시안트라센-2-설포네이트, 디페닐요오드늄-1-아닐리노나프탈렌-8-설포네이트, 디페닐요오드늄 혝사플루오로알세네이트, 트리페닐 설포늄 핵사플루오로알세네이트, 트리스(4-메톡시페닐)설포늄 핵사플루오로알세네이트, 트리스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설포늄 핵사플루오로알세네이트 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

이때 조성물의 용매는 전구체 중합용 용매를 그대로 사용하거나 혹은 전구체를 침전의 형태로 얻은 후, 다음과 같은 용매로 치환하여 사용할 수 있다. 즉, 디메틸포름아미드, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디옥산, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 2-에톡시에탄올, 메틸셀루솔브, 2-메톡시에틸 에테르 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용한다. 이때 최종 고형분의 농도는 10 내지 50 중량%가 되도록 한다.

제조된 용액을 0.1 내지 5μ 의 멤브레인 필터를 이용하여 여과한다. 제막은 스핀 코팅, 롤 코팅, 스프레이 코팅 등의 방법을 사용할 수 있다. 제막용 기판으로는 유리판이나 실리콘 웨이퍼 등을 사용할 수 있다. 이때 필름면의 두께는 조성물의 점도, 고형분의 농도, 제막 속도 등과 같은 제막 조건에 의하여 결정되며, 본 발명의 조성물로 0.1 내지 500μ 두께의 박막을 얻을 수 있다. 얻어진 박막을 50 내지 120 ℃ 온도의 가열판 혹은 오븐을 이용하여 10 내지 100 분 정도 유지하여 전처리시킨다. 일정 정도로 건조된 박막은 포지티브형 시험 포토마스크(TOPPAN 사제)를 통하여 자외선을 조사한다. 이때 자외선 광원은 g, h, i 선을 포함하는 450 와트 고압 수은등을 이용하여 50 내지 $1000 \, m$ J/c㎡ 내외의 조도로 조사하였으며 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다. 자외선이 조사된 부분은 상기 기재한 바와 같이 고분자 사슬의 절단에 따른 용해도 차이를 보이게 된다. 자외선을 조사한 박막은 광산 발생제의 활성이 극대화 되도록 $50 \, \text{내지 } 200 \, \text{℃의 온도에서 } 1 \, \text{분 내지 } 10 \, \text{분 정도 } 2 \, \text{차 열처리 과정을 거치게 할 수 있다.}$

자외선이 조사된 박막을 스프레이법이나 담금 방식으로 20 내지 30 ℃의 온도에서 현상한다. 현상 용액으로는 물 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 등과 같은 알콜류의 단독 또는 혼합물, N-메틸 피롤리돈, 메틸셀로솔브, 에틸아세테이트, 자일렌, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸글리콜디에틸 에테르, 디메틸렌 글리콜디에틸 에테르 등의 극성유기 용매류의 단독 또는 혼합물, 및 디에탄올아민 등과 같은 아미노알콜 수용액, 수산화나트륨, 테트라암모늄히드록사이드 수용액 등을 단독으로 혹은 일정 비율로 혼합하여 사용한다. 현상이 끝난 필름은 질소 분위기 하에서 서서히 승온하여 최종 온도가 350 내지 400 ℃가 되도록 하여 열적 이미드화 반응을 진행시켰으며, 폴리이미드 자체를 감광성 수지로 사용하는 경우에는 250 ℃에서 유지하여 용매만 증발시켰다.

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1

플라스크에 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA) 12.739 g(0.0433 mol), 무수 에탄을 36.890 g(0.8 mol)을 함께 투입하고, 승온하여 밤새 환류 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 후, 진공을 이용하여 미반응 에탄올을 제거하였다. 여기에 40 ㎖ 에틸 아세테이트를 가하여 저어준 후, 용액을 얼음 수조를 이용하여 0 ℃ 까지 냉각시키고, 이어서 옥살리클로라이드 11.789 g(0.0929 mol)을 10 ℃가 넘어가지 않도록 약 30 분 간에 걸쳐 서서히 투입하였다. 투입 완료후, 상온에서 30 분간 교반하고, 이어서 승온하여 56 ℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 반응액을 다시 상온으로 냉각시킨 후, 진공을 이용하여 반응 용매 및 미반응 옥살릴클로라이드를 제거하였다.

한편, 교반기가 장착된 4구 플라스크에 p-페닐렌디아민(PDA) 4.162 g(0.0385 mol)과 비스(아미노페녹시)디페닐실 란 1.2986 g(0.0048 mol)을 투입하고 100 ㎖ 무수 N-메틸피롤리돈을 이용하여 완전히 용해시켰다. 이어서, 반응 용 기를 얼음 수조를 이용하여 0 ℃로 냉각시킨 후 미리 준비한 디에스테르 디에시드 클로라이드를 40 ㎖ 에틸 아세테이 트에 용해시키고, ODA/N-메틸피롤리돈 용액에 서서히 가하며 격렬히 교반하였다. 투입이 완료되면 상온에서 3 시간이상 교반한 후, 10 배 이상의 과량의 3차 증류수에 가하여 침전을 얻고 메탄올, 증류수, 에틸아세테이트의 순으로 세척한 후 진공 오븐에서 2 일간 건조하였다.

상기와 같이 수득된 폴리아믹 에틸에스테르 전구체 10 g 을 N,N-디메틸아세트아미드/메틸셀루솔브 6/4 혼합 용매 5 0 mℓ에 투입하고 밤새 교반하여 용해시켰다. 얻어진 투명한 용액에 디페닐요오드늄 핵사플루오로알세네이트 2 g을 투입하 고는 하룻동안 교반하였다. 이 용액을 0.45 테플론 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. 스핀 코팅 방식을 이용하여 감광성 수지 조성물을 4 인치 실리콘 웨이퍼 위에 도포한 후 가열판 위에 놓고 80 ℃의 온도에서 1 시간 동안 유지하였다. 이어서, 접촉 방식으로 포지티브형 시험 포토마스크(TOPPAN사제)를 박막 위에 올려놓고 자외선을 조사하였다. 이때 자외선 광원은 g, h, i 선을 모두 포함하는 450 와트 고압 수은등을 이용하였으며, 300 mJ/c㎡의 조도로 조사하였고 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다.

자외선이 조사된 박막을 가열판 위에 놓고 150 ℃에서 3 분간 유지한 다음 30 ℃의 N,N-디메틸아세트아미드/에탄을 5/5 (v/v) 현상 용액에 2 분 동안 담구어서 현상하였다. 박막이 입혀진 웨이퍼를 이소프로필 알콜로 세척한 후, 질소 가스를 불어 건조시켰다. 박막이 입혀진 웨이퍼를 가열 오븐에 넣고 질소 분위기 하에 분당 5 ℃의 속도로 승온하여 4 00 ℃가 되게 하고 1 시간 동안 유지하여 이미드화를 진행시켰다. 얻어진 박막의 두께는 9.8 ㎞이었으며, 선폭 5 ㎞, 선간 거리 10 ㎞의 패턴을 선명하게 얻을 수 있었다.

한편 폴리이미드 필름의 실리콘 웨이퍼에 대한 접착력을 시험하기 위하여 자외선 조사, 현상의 과정을 거치지 않고 동일한 조건 하에 이미드화시킨 박막에 대하여 ASTM-D909-93의 시험조건으로 시험하였다. 10 x 100 mm의 시험 시편에 대하여 10 mm/분의 속도로 180。 필드테스트를 실시한 결과 198 g/cm의 값을 얻었다. 실시예 2

질소 투입구와 교반기가 부착된 3구 플라스크에 4,4'-디페닐디아미노에테르(이하 ODA) 19.19 g(0.095 mol)과 비스(아미노페녹시)디페닐실란 1.517 g(0.005 mol)을 N-메틸피롤리돈 300 ㎡와 함께 투입하고 상온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 피로멜리틱산 이무수물(PMDA) 21.8 g(0.1 mol)을 분말 상태로 30 분에 걸쳐 서서히 투입하면서 교반하였다. 투입 완료 후, 상온, 질소 분위기 하에서 1 시간 동안 더 교반하여 점성이 있는 용액을 얻었다. 얻어진 폴리아믹산 용액에 디페닐요오드늄-9,10-디메톡시안트라센-2-설포네이트 4 g을 투입하고 하룻동안 교반하였다. 이 용액을 0.45 테플론 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. 스핀 코팅 방식을 이용하여 감광성 수지 조성물을 4 인치 실리콘 웨이퍼 위에 도포한 후 가열판 위에 놓고 80 ℃의 온도에서 30 분 동안 유지하였다. 이어서, 접촉 방식으로 포지티브형 시험 포토마스크(TOPPAN사제)를 박막 위에 올려놓고 자외선을 조사하였다. 이때 자외선 광원은 g, h, i 선을 모두 포함하는 450 와트 고압 수은등을 이용하였으며, 200 mJ/cm의 조도로 조사하였고 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다.

자외선이 조사된 박막을 25 ℃에서 테트라메틸암모늄하이드록사이드 0.1 % 현상 용액에 40 초간 담그어 현상하였다. 박막이 입혀진 웨이퍼를 이소프로필 알콜로 세척한 후, 질소 가스를 불어 건조하였다. 박막이 입혀진 웨이퍼를 가열 오븐에 넣고 질소 분위기 하에서 분당 5 ℃의 속도로 승온하여 380 ℃가 되게 하고 1 시간 동안 유지하여 이미드화를 진행시켰다. 얻어진 박막의 두께는 10.3 ㎞ 였으며, 선폭 5 ㎞, 선간 거리 10 ㎞의 패턴을 선명하게 얻을 수 있었다. 한편, 폴리이미드 필름의 실리콘 웨이퍼에 대한 접착력을 시험하기 위하여 자외선 조사, 현상의 과정을 거치지 않고 동일한 초건 하에 이미드화시킨 박막에 대하여 ASTM-D903-93의 시험조건으로 시험하였다. 10 x 100 ㎜의 시험시편에 대하여 10 ㎜/분의 속도로 180。 필드테스트를 실시한 결과 230 g/c㎡의 값을 얻었다. 실시예 3

질소 투입구와 수분 제거관(Dean stock column), 교반기가 부착된 3구 플라스크에 1,1,1,3,3,3-혜사플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐) 프로판 23.38 g(0.07 mol)과 비스(아미노페녹시)디페닐실란 9.1 g(0.03 mol)을 N-메틸피롤리돈 400 때와 함께 투입하고 상온에서 교반하여 용해시켰다. 이어서, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-혜사플루오로프로판 이무수물(6FDA) 44.42 g(0.1 mol)을 분말 상태로 45 분간에 걸쳐 서서히 투입하면서 교반하였다. 투입 완료 후, m-자일렌 100 때를 투입하여 160 ℃까지 승온한 다음 2 시간 동안 반응시켰다. 이때 이미드 고리의생성으로 인하여 발생하는 물은 m-자일렌과의 공비 현상을 이용하여 제거하였다. 반응액을 상온으로 냉각시킨 다음, 과량의 중류수를 이용하여 침전을 얻었다. 메탄올, 증류수, 에틸 아세테이트의 순으로 세척한 후 진공 오븐에서 2 일간 건조하였다.

얻어진 폴리이미드 10 g을 ɣ -부티로락톤/2-에톡시에탄올 8/2 혼합 용매 40 ㎖에 투입하고는 밤새 교반하면서 용해 시켰다. 얻어진 투명한 용액에 트리스(4-메톡시페닐)설포늄 혝사플루오로알세네이트 5 g을 투입하고는 하룻동안 교반하였다.

이 용액을 0.45 테플론 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. 스핀 코팅 방식을 이용하여 감광성 수지 조성물을 4인치 실리콘 웨이퍼 위에 도포한 후 가열 판 위에 놓고 100 ℃의 온도에서 30 분 동안 유지하였다. 이어서, 접촉 방식으로 포지티브형 시험 포토마스크(TOPPAN사제)를 박막 위에 올려놓고 자외선을 조사하였다. 이때 자외선 광원은 g, h, i 선을 모두 포함하는 450 와트 고압 수은등을 이용하였으며, 400 mJ/cm의 조도로 조사하였고 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다.

자외선이 조사된 박막을 가열판 위에 놓고 150 ℃에서 2 분간 유지한 다음 30 ℃의 디에탄을아민/디메틸포름아미드 3/7 용액에 3 분간 담그어서 현상하였다. 박막이 입혀진 웨이퍼를 메탄을/물 5/5 혼합 용매를 이용하여 세척한 후, 질소 가스를 불어 건조하였다. 박막이 입혀진 웨이퍼를 250 ℃ 가열 오븐에 넣고 질소 분위기 하에서 1 시간 동안 유지하였다. 얻어진 박막의 두께는 5.2 ㎞ 였으며, 선폭 5 ㎞, 선간 거리 5 ㎞의 패턴을 선명하게 얻을 수 있었다. 한편, 폴리이미드 필름의 실리콘 웨이퍼에 대한 접착력을 시험하기 위하여 자외선 조사, 현상의 과정을 거치지 않고 2 50 ℃ 가열 오븐에서 질소 분위기 하에 1 시간 동안 처리한 박막에 대하여 ASTM-D903-93의 시험조건으로 시험하

였다. 10 x 100 mm의 시험 시편에 대하여 10 mm/분의 속도로 180。 필드테스트를 실시한 결과 270 g/c㎡의 값을 얻었다.

실시예4

실시예 1과 동일한 방법으로 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA) 29.42 g(0.1 mol)과 46 g(1 mol)의 무수 에탄을을 반응시키고 이어서 옥살릴클로라이드 27.9 g(0.22 mol)을 반응시켰다. 이 용액에 p-페닐렌디아민 8.648 g(0.0 8 mol)과 비스(아미노페녹시)디페닐실란 6.068 g(0.02 mol)을 가하여 폴리아믹산 에틸에스테 르 전구체를 합성하였다. 400 ℃에서 이미드화를 시킨 박막의 접착력은 255 g/c㎡ 였으며 9.0 ㎞ 두께의 박막으로부터 선폭 10 ㎞, 선간 거리 10 ㎞의 이미지를 선명하게 얻었다.

실시예 5

실시예 1과 동일한 방법으로 피로멜리틱산 이무수물(PMDA) 8.724 g(0.04 mol)과 36.890 g(0.8 mol)의 무수 에탄을, 10.717 g(0.08444 mol)의 옥살릴클로라이드를 반응시켰다. 이 용액에 4,4'-디페닐디아미노 에테르 4.004 g(0.02 mol)과 비스(아미노페녹시)디페닐실란 6.068 g(0.02 mol)을 투입하고 반응시켜 폴리아믹산 에틸에스테르 전구체를 합성하였다. 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물을 제조하고, 두께 11 때의 박막으로부터 선폭 10 때, 선간 거리 10 때의 이미지를 선명하게 얻었다. ASTM-D903-93의 방법으로 측정한 이미드 박막의 접착력은 200 g/c패이었다. 실시예 6

실시예 1과 동일한 방법으로 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA) 29.42 g(0.1 mol)과 46 g(1 mol)의 무수 에탄을을 반응시키고, 이어서 옥살릴클로라이드 27.9 g(0.22 mol)을 반응시켰다. 이 용액에 4,4'-디페닐디아미노 에테르(ODA) 6.006 g(0.03 mol)과 비스(아미노페녹시)디페닐실란 21.238 g(0.07 mol)을 가하고 반응시켜 폴리아믹산 에틸에스테르 전구체를 합성하였다. 400 ℃에서 이미드화를 시킨 박막의 접착력은 273 g/c㎡ 였으며 8.9 ㎞ 두께의 박막으로부터 선폭 10 ㎞, 선간 거리 10 ㎞의 이미지를 선명하게 얻었다.

실시예 7

실시예 1과 동일한 방법으로 피로멜리틱산 이무수물(PMDA) 21.81 g(0.1 mol)과 46 g(1 mol)의 무수 에탄올을 반응 시키고, 이어서 27.9 g(0.22 mol)의 옥살릴클로라이드를 반응시켰다. 이 용액에 비스(아미노페녹시)디페닐실란 30.3 4 g(0.1 mol)을 투입하고 반응시켜 폴리아믹산 에틸에스테르 전구체를 합성하였다.

400 ℃에서 이미드화를 시킨 다음 접착력을 시험하였으나 박리가 일어나기 전에 박막이 찢어져 시험이 불가능할 정도로 접착력이 우수하였다. 감광성 조성물로부터 얻은 12.1 ㎞ 두께의 박막으로부터 선폭 10 ㎞, 선간 거리 10 ㎞의 이미지를 선명하게 얻었다.

실시예 8

실시예 2와 동일한 방법으로 4,4'-디페닐디아미노 에테르(ODA) 19.82 g(0.099 mol)과 비스(아미노페녹시)디페닐실 란 0.3034 g(0.001 mol), 벤조페논테트라카르본산 이무수물(BTDA) 6.444 g(0.02 mol), 피로멜리틱산 이무수물 17.448 g(0.08 mol)을 반응시켜 폴리아믹산 전구체를 합성하였다. 380 ℃에서 이미드화를 시킨 박막의 접착력은 299 g/c㎡ 였으며 17 μm 두께의 박막으로부터 선폭 10 μm, 선간 거리 10 μm의 이미지를 선명하게 얻었다.

실시예 9

실시예 2와 동일한 방법으로 4,4'-디페닐디아미노 에테르(ODA) 10.01 g(0.05 mol)과 비스(아미노페녹시)디페닐실 란 15.17 g(0.5 mol), 벤조페논테트라카르본산 이무수물(BTDA) 32.2 g(0.1 mol)을 반응시켜 폴리아믹산 전구체를 합성하 였다. 380 ℃에서 이미드화를 시킨 박막의 접착력은 250 g/c㎡ 였으며 15 ㎞ 두께의 박막으로부터 선폭 10 ㎞, 선간 거리 10 ㎞의 이미지를 선명하게 얻었다.

발명의 효과

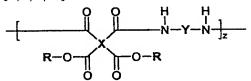
본 발명의 자외선 조사에 의하여 주쇄의 절단이 일어나서 분자량이 저하되며 절단 부위에 수산화기가 생성됨으로써 일반 유기 용매는 물론 알칼리 수용액에 대한 용해도가 증가하게 되는 포지티브형 감광성 폴리이미드 전구체 및 이를 이용한 감광성 폴리이미드 조성물을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리이미드 전구체에 있어서.

0.1 내지 100 몰%의 하기 화학식 2의 실록산 함유 디아민을 포함하는 하기 화학식 1의 폴리이미드 전구체: [화학식 1]



상기 식에서,

X는 결합수 4 이상이고 탄소수 4 내지 24인 방향족, 또는 지방족 그룹을 나타내고, R은 수소 또는 에틸, 메틸, n-프로필 및 이소프로필을 포함하는 포화 지방족 그룹, 및 알릴, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 및 2-히드록시에틸아크릴 레이트를 포함하는 불포화 지방족 알콜류를 포함하는 군으로부터 선택된 것을 나타내고,

Y는 탄소수 4 내지 36 이며 1 종 이상의 방향족 그룹을 함유하며, z는 10 이상의 정수이며;

[화학식 2]

상기 식에서.

A는 각각 동일 또는 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 및 부톡시를 포함하는 탄소수 1 내지 6의지방족 그룹, 페닐, 및 페녹시를 포함하는 탄소수 4 내지 24의 방향족 그룹, 또는 염소, 브롬, 불소, 및 요오드를 포함하는 할로겐 화합물을 나타내고, n은 치환기의 수를 나타내며, 동일 또는 상이한 1 내지 4의 정수이고, B는 동일 또는 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸, 및 비닐을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 지방족 그룹, 또는 페닐 등과같은 탄소수 4 내지 24의 방향족 그룹을 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서.

상기 X의 이무수물기가 피로멜리틱산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카본산 이무수물(BTDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카본산 이무수물, 3,3,'4,4'-디페닐설폰테트라카르본산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1, 1,3,3,3-헥사플루오로프로판 이무수물(6FDA), 사이클로부탄테트라카르본산 이무수물, 및 4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 포함하는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 전구체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서.

상기 Y의 디아민기가 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디페닐디아미노에테르, 4,4'-디아미노디페닐 설파이드, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐 설폰, 4,4'-디아미노디페닐 설폰사이드, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 및 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)프로판을 포함하는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 전구체.

청구항 4.

감광성 수지 조성물에 있어서,

- a) 0.1 내지 100 몰%의 하기 화학식 2의 실록산 함유
- 디아민을 사용하여 제조된 하기 화학식 1의 폴리이미드 전구체;
- b) 광 산 발생제; 및
- c) 용매

를 포함하는 감광성 수지 조성물:

[화학식 1]

$$\begin{array}{c|c} & O & H & H \\ \hline & N - Y - N - \frac{1}{2} \\ \hline & O - R \end{array}$$

상기 식에서,

X는 결합수 4 이상이고 탄소수 4 내지 24인 방향족, 또는 지방족 그룹을 나타내고,

R은 수소 또는 에틸, 메틸, n-프로필 및 이소프로필을 포함하는 포화 지방족 그룹, 및 알릴, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 및 2-히드록시에틸아크릴 레이트를 포함하는 불포화 지방족 알콜류를 포함하는 군으로부터 선택된 것을 나타내고.

Y는 탄소수 4 내지 36 이며 1 종 이상의 방향족 그룹을 함유하며, z는 10 이상의 정수이며;

[화학식 2]

$$H_2N$$
 An
 B
 An
 B
 An
 An

상기 식에서,

A는 각각 동일 또는 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 및 부톡시를 포함하는 탄소수 1 내지 6의지방족 그룹, 페닐 및 페녹시를 포함하는 탄소수 4 내지 24의 방향족 그룹, 또는 염소, 브롬, 불소, 및 요오드를 포함하는 할로겐 화합물을 나타내고, n은 치환기의 수를 나타내며, 동일 또는 상이한 1 내지 4의 정수이고, B는 동일 또는 상이하며, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸, 및 비닐을 포함하는 탄소수 1 내지 6의 지방족 그룹, 또는 페닐 등과같은 탄소수 4 내지 24의 방향족 그룹을 나타낸다.

청구항 5.

제 4 항에 있어서.

상기 실록산 함유 디아민이 산 존재 하에 하기 반응식 1과 같이 분해되는 감광성 수지 조성물: [반응식 1]

청구항 6.

제 4 항에 있어서.

상기 광 산 발생제의 함량이 전체 고형분 중량의 1 내지 50 중량%인 감광성 수지 조성물.

청구항 7.

제 4 항에 있어서.

상기 광 산 발생제가 p-니트로벤질-9,10-디메톡시안트라센-2-설포네이트, 디페닐요오드늄-9,10-디메톡시안트라센-2-설포네이트, 디페닐요오드늄-1-아닐리노나프탈렌-8-설포네이트, 디페닐요오드늄 혝사플루오로알세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로알세네이트, 트리스(4-메톡시페닐)설포늄 헥사플루오로알세네이트, 및 트리스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설포늄 헥사플루오로알세네이트를 포함하는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 감광성 수지 조성물.

청구항 8.

제 4 항에 있어서.

상기 용매가 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸 아세트아미드, y -부티로락톤, 헥사메틸포스포아미드, 디메틸포름아미드, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디옥산, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 2-에톡시 에탄올, 메틸셀루솔브, 및 2-메톡시에틸 에테르를 포함하는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 감광성 수지 조성물.